

特表平10-506404

(43) 公表日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
A 6 1 K 7/043		A 6 1 K 7/043
B 0 1 F 17/28		B 0 1 F 17/28
17/52		17/52
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38
2/44		2/44
		C
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平8-511453	(71) 出願人 エル ヴェ エム アッシュ ルシエルシ エ
(86) (22) 出願日	平成7年(1995) 9月28日	フランス国 ナンテール エフ-92752
(85) 翻訳文提出日	平成9年(1997) 3月28日	ルー デ プーブリエ, 25
(86) 国際出願番号	P C T / F R 9 5 / 0 1 2 5 2	(72) 発明者 トランシャン, ジャン-フランソワ
(87) 国際公開番号	W O 9 6 / 1 0 0 4 4	フランス国 ボワニー-シュール-ピオン
(87) 国際公開日	平成8年(1996) 4月4日	ヌ エフ-45760 マリニー-レーユサー
(31) 優先権主張番号	9 4 / 1 1 5 7 5	ジュ ルー ドゥ クールタソール,
(32) 優先日	1994年9月28日	365
(33) 優先権主張国	フランス (F R)	(72) 発明者 リエス, アンリー-ジェラル
(31) 優先権主張番号	9 4 / 1 1 5 7 6	フランス国 ミュルーズ エフ-68200
(32) 優先日	1994年9月28日	ルー デュ ムニエ, 31
(33) 優先権主張国	フランス (F R)	(74) 代理人 弁理士 大塚 康徳 (外1名)
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ミクロゲル含有マニキュア液

## (57) 【要約】

本発明は新規ミクロゲルを含有する本質的に有機溶剤系マニキュア液に関する。ミクロゲルは特にアクリル系ミクロゲルである。本発明はまた、本質的に有機溶剤系マニキュア組成物の物理的性質、および/またはその生物を塗布することにより得られる薄膜の性質を改良するためのこれらミクロゲルの使用に関する。

【特許請求の範囲】

1. 通常のマニキュア液成分の他に少なくとも1種のミクロゲルを含有し、前記ミクロゲルはメチルポリメタクリレート (PMMA) およびtert-ブチルポリメタクリレート (PtBu) 系ブロック共重合体の存在下に、少なくとも1種のアクリルモノマーのラジカル重合で調製されるアクリル重合体のマイクロ分散体から得られたものではないことを特徴とする、基本的に非水系有機溶剤を含有するマニキュア液。

2. 前記ミクロゲルは、主モノマーである1価モノマーと、架橋剤として作用する2価モノマーとを基本とする架橋重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載のマニキュア液。

3. 前記主モノマーは、C1～C18アルキル基を有するアクリルまたはメタクリル系、スチレンまたはビニルエステル系モノマーであることを特徴とする請求項2に記載のマニキュア液。

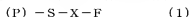
4. 架橋される前記モノマーはジアクリルまたはジメタクリル系モノマー、または2価芳香族モノマーであることを特徴とする請求項2または3のいずれか1項に記載のマニキュア液。

5. 前記ミクロゲルは、架橋モノマーと、界面活性剤、好ましくはアニオン性界面活性剤との存在下、1価モノマーのラジカル重合により調製されるミクロラテックスを重合体の溶剤中で膨潤させて得られることを特徴とする請求項2から4のいずれか1項に記載のマニキュア液。

6. 前記界面活性剤は高分子界面活性剤であることを特徴とする請求項5に記載のマニキュア液。

7. 前記界面活性剤はカルボキシル基を官能基とするポリエステルであることを特徴とする請求項5または6のいずれか1項に記載のマニキュア液。

8. 前記官能基は以下の式で表される官能基を有する重合体、



式中

(P) は平均分子量500～250,000の疎水性重合鎖であり、

Sは硫黄を表し、

Xは、

—1から6の炭素原子を有し、遊離もしくは塩型の少なくとも1つのCOOHもしくはNH<sub>2</sub>基で置換された飽和または不飽和の直鎖状または分枝炭化水素鎖、

—2から4のアミノ酸、特に天然アミノ酸で構成されるペプチド鎖を表し、

Fは遊離もしくは塩型のCOOHもしくはNH<sub>2</sub>基を表し、

あるいは

ケラチン加水分解物等の、少なくとも1個のジスルフィド結合および/または少なくとも1個のチオール官能基を有するペプチドの存在下、少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られる重合体

であることを特徴とする請求項5または6いづれか1項に記載のマニキュア液。

9. 前記官能基を有する重合体は、式H—S—X—Fのチオールまたは式F—X—S—S—X—Fのジスルフィドの存在下にモノマーのラジカル重合で得られることを特徴とし、式中、

—Xは、

—1から6の炭素原子を有し、少なくとも1つの遊離または塩型のCOOHまたはNH<sub>2</sub>で置換された飽和もしくは不飽和の直鎖状もしくは分枝炭化水素鎖、

—または2から4のアミノ酸、特に天然アミノ酸で構成されるペプチド鎖を表し、

—Fは遊離または塩型のCOOHもしくはNH<sub>2</sub>を表し、前記チオールまたはジスルフィドは前記ラジカル重合中、連鎖移動剤として作用し、前記モノマーは請求項8で定義された重合鎖(P)を生成すること

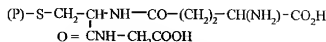
ことを特徴とする請求項8に記載のマニキュア液。

10. 重合鎖(P)は好ましくは20,000未満で好ましくは500から10,000の平均分子量を有することを特徴とする請求項8または9いづれか1項に記載のマニキュア液。

11. F—X部は、遊離または塩型の少なくとも1個のカルボキシル官能基と少なくとも1個のアミン官能基を含み、FおよびXは請求項8記載の意味を有するこ

とを特徴とする請求項8から10いづれか1項に記載のマニキュア液。

12. 前記官能基を有する重合体は以下の式：



であることを特徴とする請求項8から11いづれか1項に記載のマニキュア液。

13. 前記官能基を有する重合体は、グルタチオンでなる連鎖移動剤の存在下に請求項8で定義された様な重合鎖となるモノマーのラジカル重合で得られることを特徴とする請求項12記載のマニキュア液。

14. 前記官能基を有する重合体は、連鎖移動剤として作用するシステインまたはホモシステインの存在下に少なくとも1個のモノマーのラジカル重合で得られることを特徴とする請求項8から11いづれか1項に記載のマニキュア液。

15. 前記官能基を有する重合体は、ケラチン加水分解物等の少なくとも1個のジスルフィド基および/または少なくとも1個のチオール基を有するペプチドの存在下に、少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られることを特徴

とする請求項8から11いづれか1項に記載のマニキュア液。

16. 前記界面活性剤は以下の式：



の分子鎖末端官能基を有する重合体であって、  
式中、

—重合鎖 (P') は少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られる疎水性分子鎖であり、500から250,000、好ましくは20,000未満、好ましくは500から10,000の平均モル質量数を有し、

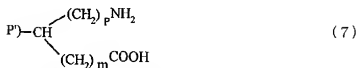
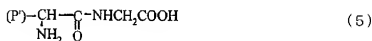
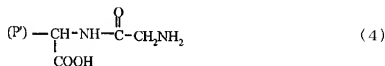
—Rは水素原子または1から8個の炭素原子を有し、任意にはCO<sub>2</sub>H、NH<sub>2</sub>、OHまたはそれ自体任意には置換されているフェニル基より選ばれた少なくとも1個の基で置換されている炭化水素鎖であり、

—AおよびBは同一または異なり、それぞれ単結合、1から16個の炭素原子を有する飽和または不飽和の直鎖状もしくは分枝炭化水素を表し、アミド結合もしくは特に天然アミノ酸である2から4個のアミノ酸を有するペプチド鎖を含有することが可能であり、

—遊離または塩のCO<sub>2</sub>Hおよび/またはNH<sub>2</sub>基である

ことを特徴とする請求項5または6いづれか1項に記載のマニキュア液。

17. 前記官能基を有する重合体は以下の式の一つであって、



式中、(P')は請求項17で定義された様な重合鎖であり、

mおよびpは0から11の整数であり、その総和は2から11であり、

またはアミノ酸もしくは以下の式で表されるアミノ酸誘導体の存在下に少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られる官能基を有する重合体であって、：



式中、R、AおよびBは請求項17で与えられた意味を有することを特徴とする請求項16に記載のマニキュア液。

18. 前記重合鎖は少なくとも1種のアクリルまたはビニルモノマーのラジカル重合で得られることを特徴とする請求項8から17のいずれか1項に記載のマニキュア液。

ア液。

19. 前記マイクロゲルは膨潤状態で10から300nmの間、好ましくは20から150nmの間、より好ましくは30から100nmの間の直径を有する微粒子で構成されることを特徴とする請求項1から18のいずれか1項に記載のマニキュア液。

20. 1から30重量%、好ましくは5から20重量%のマイクロゲルを含有することを特徴とする請求項1から19のいずれか1項に記載のマニキュア液。

21. 乾燥抽出物は20から50重量%であることを特徴とする請求項20記載のマニキュア液。

22. 0から30重量%、好ましくは0から20重量%のニトロセルロースを含有することを特徴とする請求項1から21のいずれか1項に記載のマニキュア液。

23. 0から3重量%、好ましくは0から1.5重量%、より好ましくは0から0.5重量%の親油性粘土を含有することを特徴とする請求項1から22のいずれか1項に記載のマニキュア液。

24. 先行請求項のいずれかで定義されたようなマイクロゲルの、本質的に有機溶剤性マニキュア液組成物の物理的性質、および/または前記組成物を塗布して得られる薄膜の性質を改善することを目的とする試薬としての使用。

25. 前記試薬は前記薄膜の塑性を改良することを目的とすることを特徴とする請求項24記載の使用。

26. 前記試薬は前記組成物の流動性を調節することを目的とすることを特徴とする請求項24記載の使用。

【発明の詳細な説明】

発明の名称

マイクロゲル含有マニキュア液

本発明はマイクロゲル含有新規マニキュア液に関し、また該マニキュア液またはそれから得られる薄膜の物理的性質を改良するためのこれらのマイクロゲルの使用に関する。

本発明は特に、基本的に非水系有機溶剤を包含するマニキュア液の分野にある。このようなマニキュア液において、溶剤または溶剤混合物は通常、全マニキュア液重量の50～80%である。通常用いられる有機溶剤は低分子量エステル、特に酢酸エチル、プロピルまたはブチルである。有機溶剤はまた、低分子量アルコール、特にエタノール、イソプロパノールまたはブタノール等のアルコール、アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトンを含有一ついてもよい。

本発明において「基本的に非水系有機溶剤を包含するマニキュア液」または単に「有機溶剤系マニキュア液」とは、溶剤が少なくとも1%の水を包含し、上記定義の溶剤の少なくとも1種で構成されるマニキュア液のことを言う。

一般に有機溶剤マニキュア液には、顔料の析出を防止するために親油性粘土が使用される。この目的に通常使用される親油性粘土の例としては、スメクタイト、ヘクトライト、ベントナイトおよび4級化モンモリロナイトが挙げられる。これらの製品の使用には、マニキュア液の接着を非常に弱くし、そのうえ光沢を低くするという、マニキュア液調合業者に公知の欠点があり、さらに通常は配合にトルエンの存在が必要であるという欠点がある。

通常、有機溶剤を包含するマニキュア液において、乾燥抽出物の主成分はニトロセルロースの存在による。

本出願人は、有機溶剤系マニキュア液に含まれるニトロセルロースの一部または全体をマイクロゲルに置き換えることができ、さらに驚くべきことに、マニキュア液組成物中にマイクロゲルが存在するとマニキュア液および/または薄膜のレオロジー的性質を改善することができる、特に顔料の析出を防止することができる

ることを見出した。上記で明らかのようにマニキュア液において本目的のために

通常使用されるが、その欠点は公知である親油性粘土の量は、この注目すべき性質により、かなり減少する、または排除されることさえも可能になる。

マニキュア液調合専門家によく知られていることであるが、解決すべき他の問題の中で、製品の粘度をあまり増加させないで乾燥抽出物を多く含有することのできる良い妥協点を見出すことが特に必要である。マニキュア液の単一層で爪表面の外観を美しくすることができるマニキュア液配合物を考案する場合、このことは明瞭になる。このようなマニキュア液は当業者では「一塗り (one coat)」と呼ばれる。

事実、このタイプのマニキュア液が1層で完全に覆う薄膜を形成するためには、顔料の量を増やすことが一般に必要である。しかし、得られた薄膜の光沢を損なうことがあるため、一定の顔料濃度を超えないように注意することが一般に必要である。ニトロセルロースおよび/または樹脂の量を増やして薄膜の厚さを増すことも考えられるが、この場合は粘度が高すぎるためにマニキュア液を塗布する上で問題が生じる。この問題を解決しようとするために、使用するニトロセルロースの重合度を下げることが提案されているが、その場合薄膜の品質が下がり、より脆くなり欠けやすくなる。

本発明者らは、マニキュア液調合物にマイクロゲルを加えると、粘度をあまり上げることなくマニキュア液の乾燥抽出物を驚くほど増加させることが可能であることを示した。

従って本発明は特に、上記で定義したような「一塗り」マニキュア液調合の問題の解決法を提供することを可能にするものである。

本発明の基本的な特徴によれば、本発明は通常のマニキュア液の成分と共に少なくとも1種のマイクロゲルを含有する、基本的には非水系有機溶剤を包含するマニキュア液であって、該マイクロゲルはメチルポリメタクリレート (PMMA) もしくはtert-ブチルポリアクリレート (PAtBu) 系ブロック共重合体の存在下、少なくとも1種のアクリルモノマーのラジカル重合により調製されたアクリル系重合体マイクロ分散体より得られたものではないマニキュア液に関する。

本発明によるマニキュア液を調製するために使用されるマイクロゲルは任意の



ミクロゲルであり、特にダブリュー・フンケ (W. Funke) から「分子間架橋高分子 : その生成と構造 : キャラクタリゼーションおよび粒子の性質 (Intramolecularly Crosslinked Macromolecules. Formation and Structure. Characterization and Particulates Properties)」, ポリマー インターナショナル (Polym. International), 第30巻、519頁 (1993年) で定義されたようなミクロゲルである。この文献でダブリュー・フンケらは以下の点に注目してミクロゲルの完全な定義を与えている。すなわち溶解度はミクロゲルと直鎖状重合体で共通の特性であるが、ミクロゲルは直鎖状重合体または分枝重合体とは三次元架橋網目構造で異なっている。ミクロゲルの粒子径は100nm未満であり、分子量は一般に $10^6$ g/molを超える。この事実から、透明またはやや不透明なコロイド溶液を形成するようにミクロゲルを分散させることが可能である。

メチルポリメタクリレート (PMMA) およびtert-ブチルポリアクリレート (PAtBu) 系ブロック共重合体の存在下に、少なくとも1種のアクリルモノマーのラジカル重合で調製されるアクリル系重合体ミクロ分散物から得られるミクロゲルは、本発明による使用可能なミクロゲルのリストから除外されたが、その理由は、アクリル重合体の系の安定なミクロ分散体およびミクロゲルおよびその製造方法、特にそれらを含む化粧品組成物を提供する本発明者が1993年10月1日に出願したフランス特許出願第93、11705号を考慮したからである。

本発明の特に好適な別法によれば、ミクロゲルは主要モノマーとして知られる1価モノマー系架橋モノマー、および架橋剤として作用する2価モノマーを包含する。

主要モノマーはアクリル系、メタクリル系、スチレン系またはビニルエステル系モノマーから選ぶのが好適である。

特にこれらのモノマーは以下を包含する群から選ばれる。

—直鎖状もしくは分枝C1~C6アルキルを有するアクリレートおよびアルキルメタクリレート、もしくはその混合物

—スチレン系モノマー

—C1~C8アルキル基を有するビニルエステル系、例えば酢酸ビニル

架橋剤として作用する2価モノマーは以下のモノマーから選択される。:

ージアクリルモノマー、あるいはジメタクリルモノマー、例えばブタンジオールジメチルアクリレートエチレングリコールジメチルアクリレート、ジエチレングリコールジメチルアクリレート、テトラエチレングリコールジメチルアクリレート

ー2価芳香族モノマー、例えばジビニルベンゼン

アクリルまたはメタクリル型モノマーの群の種々のモノマーが優先して選ばれる。1価モノマーに対する2価モノマーの割合で表されるマイクロゲルの架橋度は好適には0.5~40重量%、好ましくは0.5~15重量%である。

このようなマイクロゲルのうち、あるものは市販されている。特に挙げられるものは日本ペイントより発売されているマイクロゲルである。

上記に定義された様な1価モノマーのラジカル重合で調製されるマイクロテックスを溶液中、架橋モノマーと界面活性剤、好ましくはアニオン性界面活性剤の存在下で膨潤させることによって、これらのマイクロゲルを得ることができる。

これらのマイクロゲルを調製するために界面活性剤のミセル溶液が特に調製されるが、界面活性剤が存在すれば、飽和または不飽和ポリエステルを用いて、ダブリュー、フンケらが以下の文献で記載しているように有機溶剤可溶性または水溶性開始剤の存在下での任意の重合法でマイクロテックスが調製される。

ー「飽和ポリエステルのエマルジョン形成能 (Emulsifying properties of saturated polyesters)」

エイチ、バウマン (H. Baumann)、ビー、ジョース (B. Joos)、ダブリュー、フンケ、マクロモレクラーレ・ヘミー (Macromol. Chem.), 第187巻、2993頁 (1986年)、

ー「不飽和ポリエステル樹脂とスチレンの乳化共重合のための乳化剤としての飽和ポリエステル (Saturated polyesters as emulsifiers for emulsion copolymerization of unsaturated polyester resins with styrene)」

エイチ、バウマン、ビー、ジョース、ダブリュー、フンケ、マクロモレクラーレ・ヘミー、第190巻、83-92頁 (1989年)

ー「不飽和ポリエステル樹脂とアクリルおよびメタクリルエステルの自己乳化共重合による反応性ミクロゲル (Reactor Microgels by Self-emulsifying Copolymerization of Unsaturated Polyester Resins with Acrylic and Methacrylic Esters)」

マクロモレクラーレ・ヘミー, エム. ミヤタ (M. Miyata), ダブリュー. フンケ, 第184巻, 755-762頁 (1983年)

ー「不飽和ポリエステル樹脂の乳化重合による反応性ミクロゲル (Reactive Microgels by Emulsion Polymerization of Unsaturated Polyester Resins)」

ワイ. シーエイチ. ユー (Y. Ch. Yu), ダブリュー. フンケ, ディー・アングヴァンテ・マクロモレクラーレ・ヘミー (Die Angewandte makromol. Chem. ), 第103巻, 187-202頁 (1982年)

ー「不飽和ポリエステルの界面活性的性質 (Surfactant Properties of Unsaturated Polyesters)」

ワイ. シーエイチ. ユー, ダブリュー. フンケ, ディー・アングヴァンテ・マクロモレクラーレ・ヘミー, 第103巻, 203-215頁 (1982年)

本発明のマニキュア液に添加する前にミクロゲルに変換されるミクロラテックスを調製するためには、以下の文献に引用される様々な界面活性剤が使用されるが、特に、

ー以下の文献にあるアニオン性界面活性剤、特にドデシル硫酸ナトリウム。

ディー. クーンル (D. Kuhnle) およびダブリュー. フンケ, 「ジビニルベンゼン重合体およびスチレン-ジビニルベンゼン共重合体混合重合体のビニル基の反応性 (Über die Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppen in vernetzten Divinylbenzol-Polymeren und Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren)」, マクロモレクラーレ・ヘミー, 第139巻, 255頁 (1971年)

ダブリュー. ビーア (W. Beer), ディー. クーンルおよびダブリュー. フンケ, 「2 価モノマーと反応性多価ミクロゲルの3次元混合重合体の調製とゲル粒子 (Darstellung räumlich vernetzten Polymere aus difunktionellen Monomeren und reaktiven polyfunktionellen Microgel- und Gelpartikeln)」, アング

ヴァンテ・マクロモレクラーレ・ヘミー, 第23巻, 206頁 (1972年)

ダブリュー. オブレヒト (W. Obrecht), ユー. ザイツ (U. Seitz) および  
ダブリュー. フンケ「純粋な多官能性ビニル重合体の乳化重合による反応性ミ  
クロゲルの合成法について (Zur Herstellung von reaktiven Microgelen durch E  
mulsion Polymerisation von reinen mehrfunktionellen Vinylmonomeren)」、  
マクロモレクラーレ・ヘミー, 第175巻, 3587頁 (1974年)

—次の文献記載の通常のカチオン性界面活性剤: エス. イシクラ (S. Ishik  
ura), ケイ. イシイ (K. Ishii) およびアール. ミズグシ (R. Mizugushi),  
「ミクロゲル含有塗布剤の流動性と薄膜の性質 (Flow and film properties of  
coatings containing microgels)」、プログレス・イン・オーガニック・コー  
ティング (Prog. in Org. Coat.), 第15巻, 373頁 (1988年)

—欧州特許EP 0 第267 726号記載の非イオン性界面活性剤、特にポリオキシ  
エチレン-ポリオキシプロピレン (POE-POP)

—ドイツ特許DE 第3 723 274号記載の通常の界面活性剤と非イオン性界面活  
性剤との混合物

—以下の文献記載の両性イオン変成エポキシ樹脂: エイチ. ムラモト (H. M  
uramoto), ケイ. イシイ, ティー. ミヤゾノ (T. Miyazono), エス. イシクラ  
およびアール. ミズグシ, 「ミクロゲル含有塗布剤の設計 (Design of microgel  
-containing Coatings)」、第13回有機コーティング科学および技術予稿集 (Pr  
occeedings 13th Int. Conf. Org. Coat. Sci. Techn.), 237頁 (1987

年), およびエス. イシクラ「ミクロゲル生成乳化重合反応において乳化剤とし  
て作用する両性イオン変成エポキシ樹脂 (Zwitter ion Modified Epoxy Resins  
that serve as Emulsifier in the Microgel Forming Emulsion Polymerization  
Reaction)」、ACS有機コーティングおよび高分子科学予稿集 (ACS Org. Coating a  
nd Polym. Sci. proc.), 第48巻, 989頁 (1983年)

—以下の文献記載の飽和および不飽和ポリエステル: ダブリュー. フンケお  
よびダブリュー. ラーエ (W. Sraehle), 「不飽和ポリエステル樹脂の乳化重合  
(Emulsion Polymerization of unsaturated polyester resins)」、マクロモ

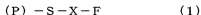
レクターレ・ヘミー (Makromol. Chem. ), 第180巻, 2797頁 (1979年) : ユー  
 およびダブリュー・フンケ, 「不飽和ポリエステル樹脂の乳化重合による反応性  
 ミクロゲル (Reactive microgels by emulsion polymerisation of unsaturated  
 polyester resins) 」, アンゲヴァンデ・マクロモレクターレ・ヘミー (Angew.  
 Makromol. Chem. ), 第103巻, 187頁 (1982年) : およびバウマン, ジョ  
 ースおよびダブリュー・フンケ, 「飽和ポリエステルの乳化性能 (Emulsifying  
 properties of saturated polyesters) 」, マクロモレクターレ・ヘミー (Makro  
 mol. Chem. ), 第187巻, 2933頁 (1986年)

—米国特許第4414357号記載のスルフォサクシナート (sulphosuccinates)

高分子界面活性剤、特にカルボキシル基を官能基とするポリエステルを選ぶ  
 のが好適である。

本発明の特に好適な別法によれば、高分子界面活性剤は以下構成される第一  
 の群 (I) に属する：

—式 (1) の官能基を有する重合体：



式中、

(P) は平均モル質量数500～250,000の疎水性重合体であり、

Sは硫黄を表し、

Xは、

—1～6個の炭素原子を有し、遊離または塩型 (salified) の少なくとも1個のCOOH  
 基またはNH<sub>2</sub>基で置換された飽和または不飽和の、直鎖状または分枝炭化水素鎖  
 、または

—2～4個のアミノ酸、特に天然アミノ酸でなるペプチド鎖であり、

Fは遊離または塩型のCOOHまたはNH<sub>2</sub>である。

—およびケラチン加水分解物等、少なくとも1個のジスルフィド基および/  
 または少なくとも1個のチオール基を有するペプチドの存在下、少なくとも1種  
 のモノマーのラジカル重合で得られる重合体。

重合鎖 (P) は好適にはアクリルまたはビニル重合体のラジカル重合で得ら

れる。

アクリルモノマーの中で、飽和または不飽和のC1～C18炭化水素基、特に直鎖状、分枝または環を含むアリル基を有するアクリラート、メタクリラートおよびエチルアクリラートが特に挙げられる。

上記重合鎖 (P) を調製するための本発明による好ましいモノマーはメチルメタクリラートである。

ビニルモノマーの中で、スチレン、アルファメチルスチレン、置換スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等のビニルエステルが特に挙げられる。

モノマー混合物の中で、アルキルアクリラートまたはメタクリラートとアリルアクリラートまたはメタクリラートの混合物が特に挙げられ、特にメチルメタクリラートとアリルメタクリラートの混合物が挙げられる。これらのモノマー混合物の利点は、それらが部分的に不飽和の重合鎖となることであり、重合鎖中にこれらの不飽和結合が存在することとあいまって特定の性質を得ることができる。

重合体 (I) の群の特定の生成物は以下に記載されている。

ーワイ、ヤマシタ、ワイ、チュウジョウ、エイチ、コバヤシ (H. Kobayashi) およびカワカミ、ポリマー・ブレチン (Polym. Bull.), 第5巻、361-366頁 (1981年) ; 本文献には一般式 (PMA)  $\text{SCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$  のマクロモノマーが、同じ末端官能基を有する他のアクリル系マクロモノマーと共に記載されている。これらのマクロモノマーはすべて、重合操作に用いるものである。

ーワイ、チュウジョウ、エイチ、コバヤシおよびワイ、ヤマシタ、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. of Polym. Sci.), パートA: ポリマー・ケミストリー (Polym. Chem.), 第27巻、2007-2014頁 (1989年) ; 本文献には重合操作に用いるマクロモノマーが記載され、これらのマクロモノマーは末端にジカルボキシル芳香族官能基を有するPMAで構成される。

ヤマシタ、チュウジョウらの多様な論文は、チオリンゴ酸の存在下、モノマーのラジカル重合で得られるこの群の重合体を提供する。高分子界面活性剤として使用可能な本発明による製品は、上記ヤマシタ、チュウジョウらの論文に記載

されたものと同様な方法であるが、ラジカル重合時に様々な他の連鎖移動剤を用いている。これらの連鎖移動剤は、分解されてチオール基を発生し、代わりに連鎖移動剤として働くことのできるチオールまたはジスルフィドで構成される。

従って別法によれば、官能基を有する重合体が、式 $H-S-X-F$ のチオールまたは式 $F-X-S-S-X-F$ のジスルフィドの存在下にモノマーのラジカル重合で得られる高分子界面活性剤の役割をすることが可能である。

ここでXは、

—1〜6個の炭素原子を有し、遊離または塩型の $COOH$ または $NH_2$ で置換された飽和または不飽和、直鎖または分枝炭化水素鎖、または

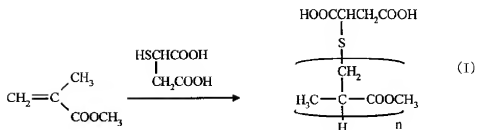
—2〜4個のアミノ酸、特に天然アミノ酸でなるペプチド鎖を表し、

—Fは遊離または塩型の $COOH$ または $NH_2$ を表し、

上記チオールまたはジスルフィドは上記ラジカル重合中に連鎖移動剤として作用し、上記モノマーは上記に定義したような重合鎖 (P) を生成する。

上記で指摘したとおり、カルボキシル基を官能基とするPMMAの合成は公知である。ヤマシタ、チュウジョウらはそれらを共重合しグラフト共重合体を生成する目的でこの型のマクロモノマーを開発した。(イー、ジェイ、ゲータルス (E. J. Goethals)、「テレキーリック 重合体 合成と応用 (Telechelic Polymers Synthesis and Applications)」、CRCプレス社、169-179頁 (1989年) 参照)。

この合成の原理は、酸性官能基を有する連鎖移動剤、この場合はチオリンゴ酸の存在下に、以下に述べる反応機構 (I) で示される条件でメチルメタクリラートをラジカル重合することにある。



この反応は例えばTHF等の溶媒中、ラジカル重合開始剤、例えばアゾビスイ

ソブチロニトリル (AIBN) の存在下に60℃程度の温度で行われる。

本発明による官能基を有する重合体は、想定する最終生成物によってモノマーとチオールを選ぶことにより、反応スキーム (I) で示唆されるものと同様な方法で好適に調製することができる。

モノマーのラジカル重合反応は溶剤中で、好ましくはアゾ系開始剤の群から選ばれた有機溶剤可溶性開始剤となるラジカル重合剤の存在下に行われる。

好ましい開始剤の例としてはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) が挙げられる。

反応は溶剤中で行われる。

溶剤、または溶剤の混合物は、重合すべきモノマーとチオールによって選ばれる。

溶剤、または溶剤の混合物は試薬の性質によって選ばれる。好ましくは、存在する試薬全体、すなわちモノマー、生成する重合体、開始剤および連鎖移動剤を溶解し得る溶剤または混合溶剤が重要である。

溶剤は酸性であってもよく、例えば酢酸が使用されるが、例えばジメチルエタノールアミン等の塩基性であってもよい。

反応温度は30℃～120℃が好適であるが、存在する試薬によって調節される。それは開始剤の性質と溶剤の性質によることは容易に理解される。

上記方法で得られる官能基を有する重合体の分子質量は、加える連鎖移動剤の量を調節して制御することができる。

開始剤、連鎖移動剤およびモノマーの割合は、連鎖反応で公知の古典式で計

算することができる。

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_n} + Cs\left(\frac{S}{M}\right)$$

式中、

- S/Mは使用するチオール/モノマーのモル比であり、
- Csはモノマーの性質、連鎖移動剤、温度および溶剤による定数であり、
- DPnは合成しようとする重合体の重合度であり、



—DP<sub>n0</sub>は連鎖移動剤がなければ得られるであろう重合体の重合度である。

上記官能基を有する重合体を調製するためには、XとFが上記の意味を持つ式H—S—X—Fのチオールが連鎖移動剤として一般に用いられる。

別法によれば、式F—X—S—S—X—Fのジスルフィドを、このジスルフィドがラジカル重合条件下で2個のF—X—S・ラジカルに分裂可能であるならば、連鎖移動剤として使用することが可能であり、この二つのラジカルは対応するチオールH—S—X—Fの存在で生じるものと同様な方法で作用する。

本発明による化合物を調製するに有用であるチオールは、式H—S—X—Fのすべての化合物であり、

Xは、

—1～6個の炭素原子を有し、遊離または塩型のCOOHまたはNH<sub>2</sub>で置換された飽和または不飽和、直鎖または分枝炭化水素鎖、または

—2～4個のアミノ酸、特に天然アミノ酸でなるペプチド鎖を表し、

Fは遊離または塩型COOHまたはNH<sub>2</sub>基であって、チオリソゴ酸は例外である。

本発明による群の官能基を有する重合体を調製するに有用なジスルフィドは、XとFが上記の意味を持つ式F—X—S—S—X—Fのジスルフィドである。

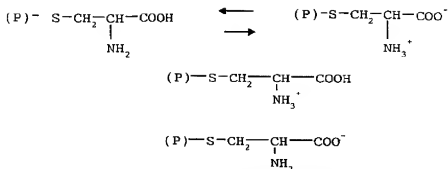
本発明による特に好ましい官能基を有する重合体は、F—X部が遊離または塩型の、少なくとも1個のカルボキシル官能基と少なくとも1個のアミン官能基を含むものである。

このような重合体の例としては、連鎖移動剤がシステインまたはホモシステ

インであるものが挙げられる。

連鎖移動剤として作用するシステインの存在下に、少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られる官能基を有する重合体が、特に挙げられる。

遊離または塩型のこのような官能基を有する重合体は、以下の式の一つである。



式中、(P)は少なくとも1種のモノマーのラジカル重合で得られる疎水性重合鎖である。

群(I)の官能基を有する重合体を、式H-S-X-Fのチオールまたは式F-X-S-S-X-Fのジスルフィド存在下にモノマーのラジカル重合で得ることも可能である。

式中、

-Xは、

-1~6個の炭素原子を有し、遊離または塩型のCOOHまたはNH<sub>2</sub>で置換された飽和または不飽和、直鎖状または分枝炭化水素鎖、または

-2~4個のアミノ酸、特に天然アミノ酸でなるペプチド鎖を表し、

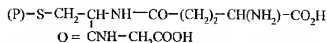
-Fは遊離または塩型のCOOHまたはNH<sub>2</sub>であり、上記チオールまたはジスルフィドは上記ラジカル重合中に連鎖移動剤として作用し、上記モノマーは先に定義した重合鎖(P)を生成する。

先に定義した重合鎖(P)は好ましくは20,000未満、さらに好ましくは500~10,000の平均分子量数を有する。

上記生成物中、F-X部が遊離または塩型の少なくとも1個のカルボキシル官

能基と少なくとも1個のアミン官能基を含むものを選択することが好ましい。

群(I)の官能基を有する重合体の例として、以下の式の生成物が挙げられ、



特にグルタチオンでなる連鎖移動剤の存在下に、先に定義したような重合鎖を生

成するモノマーのラジカル重合で得られる官能基を有する重合体が挙げられる。

さらに本発明による好適な別法では、連鎖移動剤として作用するシステインまたはホモシステインの存在下に、上記定義の重合体Pを生成するモノマーでラジカル重合が行われる。ケラチン加水分解物等の少なくとも1個のジスルフィド基および／または少なくとも1個のチオール官能基を有するペプチドを使用することも可能である。

また本発明による別法によれば、高分子界面活性剤を以下の式の鎖末端に官能基を有する重合体とすることも可能である：



式中、

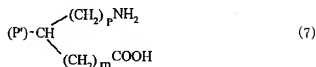
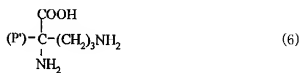
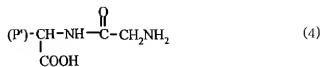
—重合鎖 (P') は好適には少なくとも1個のモノマーのラジカル重合で得られる疎水性鎖であり、その平均分子量数は500～250,000、好ましくは20,000未満、さらに好ましくは500～10,000であり、

—Rは水素原子、または1～8個の炭素原子を有し、任意にはCO<sub>2</sub>H、NH<sub>2</sub>、OHまたはそれ自体任意に置換されているフェニル基から選ばれる少なくとも1個の基で置換された直鎖状または分枝炭化水素鎖を表し、

—AおよびBは同一もしくは異なり、それぞれ単結合、飽和または不飽和で直鎖状もしくは分枝状の1～16炭素原子を有する炭化水素基を表し、アミド結合もしくは2～4個のアミノ酸、特に天然アミノ酸を含有することが可能であり、

—CO<sub>2</sub>Hおよび／またはNH<sub>2</sub>基は遊離または塩型であって、鎖 (P') を構成するモノマーもしくはモノマーの混合物は、先に定義した式 (I) の生成物の鎖 (P) を構成するモノマーと同一である。

式 (II) のこの重合体は以下の生成物から好適に選ばれる。



式中、

— (P') は上記定義の重合鎖であり、

— m および p は 0～11 の整数でその総和は 2～11 であるか、

以下の式のアミノ酸またはアミノ酸誘導体の存在下に少なくとも 1 種のモノマーのラジカル重合で得られる官能基を有する重合体である。



式中、R、A および B は先に与えられた意味を有する。

式 (II) の生成物は、上記ラジカル重合中に連鎖移動剤として作用する以下の式のアミノ酸もしくはアミノ酸誘導体の存在下に、疎水性重合体 (P') を生成する少なくとも 1 種のモノマーのラジカル重合で得られる。



上記式 (2) でR、AおよびBの基は式 (11) 中の同じ基と同一の意味を有する。

。

ラジカル重合における式 (2) の生成物の連鎖移動剤の役割は、上記式 (2) 中の炭素によって移される不安定な水素 (labile character of the hydrogen) があるために、実行可能になる。

重合鎖 (P') を生成する少なくとも 1 種のモノマーのラジカル重合中にアミノ酸またはアミノ酸誘導体を連鎖移動剤として用いるこの方法は、先に挙げたヤマシタ、チュウジョウらの論文に記載されている方法と類似の方法として示唆され、チオールを不安定な水素原子を有するアミノ酸またはアミノ酸誘導体で置き換えている。

上記に指摘されたように、特にカルボキシル基を官能基とするPMMAの合成は公知である。ヤマシタ、チュウジョウらはこの型のマクロモノマーを、それらを重合で共重合し、グラフト共重合体を生成する目的で開発した (特にゲータルス、「テレケリック 重合体 合成と応用」、CRCプレス社、169-179頁 (1989年) 参照)。

この合成の原理は、酸性官能基を有する連鎖移動剤、この場合はチオリンゴ

酸、の存在下に、上記反応機構で示される条件でラジカル重合するメチルメタクリレートにある。

ミクロゲル、特に先に参照したダブリュー、フンケの様々な論文の示唆により調製されたミクロラテックスから得られるミクロゲルを、前もってミクロラテックスの構成重合体の溶剤である有機溶剤中で膨潤させた後、通常はマニキュア液中に添加する。

本発明の特に好適な別法によれば、マニキュア液の溶剤媒体の構成溶剤の一つは、ミクロラテックスを膨潤させミクロゲルに転換させるための有機溶剤とし

て使用される。溶剤は酢酸エチルまたは酢酸ブチルが好適である。

ミクロゲルの構成粒子は膨潤状態で10～300nm、好ましくは20～150nm、より好ましくは30～100nmの直径を有する。

膨潤状態のミクロゲルは、マニキュア液に包含される乾燥物の少なくとも一部を構成するのが好適である。

一般に本発明のマニキュア液は1～30重量%、好ましくは5～20重量%のミクロゲルを含有する。

本出願人による試験によれば、ミクロゲルはマニキュア液組成物中に存在するニトロセルロースの少なくとも一部を好適に置き換えることができ、そのため等量の乾燥抽出物であっても十分に粘度が低く、マニキュア液を良い条件で塗布することができる組成物が得られる。

さらに本出願人による別な試験によれば、ミクロゲルはマニキュア液中に存在する親油性粘土の少なくとも一部を、マニキュア液組成物中の顔料分散の安定性を損なうことなく好適に置換することができる。親油性粘土を（少なくとも部分的に）置換することは、本発明のマニキュア液を爪により接着しやすくすることができる。

従って本発明は特に、乾燥抽出物が20～50重量%、好ましくは25～35重量%であるマニキュア液に関する。

注目すべきは、本発明が乾燥抽出物量の高い、例えば「一塗り」タイプのマニキュア液を調製するためのマニキュア液を得ることができることである。乾燥抽出物が30～50重量%に達することも可能である。

さらにこれらのマニキュア液は0～30重量%、好ましくは0～20重量%のニトロセルロースを含有し、ミクロゲル含有量が高いほど低くなる。

一方、本発明のマニキュア液は0～3重量%、好ましくは0～1.5重量%、より好ましくは0～0.5重量%の親油性粘土を含有する。再度繰り返すと、親油性粘土のレベルはミクロゲルのレベルが高いほど低くなる。

従って、本発明のマニキュア液組成物中のミクロゲルは、これら組成物の物理的性質を改善するとともに、組成物を塗布して得られるフィルものの性質も改善

する。

さらに、マニキュア液組成物にマイクロゲルを使用することにより、組成物の乾燥抽出物と粘度を調節し、組成物のレオロジーを任意に調節することができる。

また、マニキュア液を塗布して生成する薄膜の塗布試験で示された様に、薄膜中のマイクロゲル含有量を調節することにより薄膜の塑性を改善することができる。

さらに、本出願人によって行われた試験によると、マイクロゲルの粒径と性質と共に架橋度を調節することにより、得られたマニキュアの鮮明度を改善することが可能であった。

以下の実施例は、単に本発明を例証するものである。

#### 実施例

特に指定しない限り、以下の実施例で示された比率は重量パーセントで表される。

#### I. マニキュア液組成物の例

マイクロゲルを含有するマニキュア液最終組成物の以下のすべての実施例では、当業者に公知の方法が使用される。マニキュア液はマニキュア液基剤に混合する各種色合いの「着色溶液」から調製される。

これらの「着色溶液」は、実際にはニトロセルロースを含有する基剤中の顔

料の分散液であり、この基剤はマニキュアの最終調合物に使用されるものと同一であってもよい。好ましくはこの顔料は前もって酢酸ブチル等の溶剤中で、例えばダイノミル型のボールグラインダー等の適当なグラインダーで磨砕される。

各種の着色溶液を調製するために磨砕物を「希釈用」ニトロセルロース中に添加するが、着色溶液はそれぞれ、含まれる顔料の性質と濃度によって固有の色合いを有している。

例えば、「希釈」基剤の塑性は以下の通りである。

ーニトロセルロース	10～30%	例えば15%
ー商標ルストライト (Lustralite)	8～15%	例えば10%
(アリールスルホンアミド)		
ージブチルフタレート	4～7%	例えば5%
ー商標ネオクリル (Neocryl)	0～5%	例えば2%
(アクリル樹脂)		
ー酢酸ブチル	5～50%	例えば18%
ー酢酸エチル	5～50%	例えば17%
ーベントナイト	0.8～1.5%	例えば1%
ートルエン	0～30%	例えば25%
ーイソプロパノール	4～13%	例えば7%
	100%	100%

着色液中の顔料濃度等の希釈基剤に加えられた磨砕物の量は、一般に約20%以下である。

マニキュア最終組成物の色合いによって、種々の着色液を上記のような基剤中に様々な濃度で添加する。最終マニキュアの顔料含有量は一般に2～4%台である。

#### 11. 市販アクリル系マイクロゲルを含有するマニキュア液

日本ペイントから発売され、好ましくは酢酸ブチル中で膨潤した市販マイクロ

ゲルをマニキュア液調製に用いる。マイクロゲルは直径53nmの粒子でなり、メチルメタクリレート系であり架橋度0.25mol/gを有する。

aおよびbと名付けられた2種のマニキュア液を調製したが、その含有率は以下の通りである。



	マニキュアa	マニキュアb
一ニトロセルロース	15%	10%
一商標ルストラライト(Lustralite)	10%	10%
(アリールスルホンアミド)		
一ジブチルフタレート	5%	5%
一商標ネオクリル (Neocryl)	2%	2%
(アクリル系樹脂)		
一酢酸ブチル	18%	18%
一酢酸エチル	15%	15%
一ペントナイト	0. 5%	0. 5%
一トルエン	15%	15%
一イソプロパノール	6. 5%	4. 5%
一マイクロゲル	13%	20%

12. 群Iの界面活性剤から得られたマイクロゲルを含有するマニキュア液

a. ミクロゲルa

以下の方法で、理論平均質量数1,000のPMMA鎖を有する、チオリソ酸を官能基に持つ重合体を調製した。

開始剤、連鎖移動剤およびモノマーの比率はヤマシタ、チュウジョウらの結果から以下の式により計算した。

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_0} + Cs\left(\frac{S}{M}\right)$$

理論Mn1,000の官能基を有する重合体を調製するため、AIBN 1. 58 g、チオリ

ソル酸 33. 47g、MMA 100gを350mlのTHF（テトラヒドロフラン）に溶解する。

この溶液を攪拌棒、コンデンサーおよび窒素循環器を備えた二重反応器に入れ、60℃で2時間30分加熱する。

残存するMMA、AIBNおよびその分解生成物を除くため、回収した混合物を石油エーテル中で1～2回沈殿させる。乾燥後、アセトンに溶解し、チオールとジスルフィドを除くため水（2倍量）中で数回沈殿させた。沈殿前後の酸性基の測定

から、この最終精製の効果、従って必要性が示された。

分子質量は、

1,030 (蒸気圧浸透圧法で測定)

960 (GPCゲル浸透クロマトグラフィーで測定) である。

次に上記重合体5gをTHF 250mlに溶解する。

中和される官能基COOHの数は酸塩基測定法で測定して $7.87 \times 10^{-3}$ molであり、過剰の塩基、すなわち $8.2 \times 10^{-3}$ を添加する。

—DMEA (ジメチルエタノールアミン) 0.73gを水500gに溶解する。

アミン水溶液に重合体の有機溶剤溶液を攪拌しながらゆっくり添加する。

THFを除くため、得られた混合液を減圧で蒸留し、濾過する。

チンダル効果を有するミセル状の溶液が得られる。

コールターN4 (光散乱) で測定したミセルの大きさは約 $4.6 \pm 1.4$ nmである。

。

この型のミセルをマイクロテックス調製に用いることができる。

このようなラテックス配合物の例は以下の通りである。

—水150g

—界面活性剤 (中和官能基重合体) 0.9g

—MMA2.7g

—BDMA (1,4-ブタンジオール・ジメチルアクリレート) 0.3g

—過硫酸カリウム0.075g

—緩衝剤 $\text{NaHCO}_3$ 0.046g

攪拌棒、コンデンサーおよび窒素導入口を備えた二重反応器中で重合を行う

。

65℃に加熱した反応器中にミセル溶液を入れ、窒素を吹き込んで1時間脱酸素した。250回転/分で攪拌したこの溶液にモノマー混合物を加える。15~20分間

乳化した後、開始剤を水溶液の形で添加する。

次いで窒素気流下に重合を約20時間進行させる。

先に述べた調合物では、得られたマイクロラテックスのサイズをコールターN4で測定したが、その結果は以下の通りである。

—重量平均粒径:  $D_w = 28.6 \pm 1.4 \text{ nm}$

—数平均粒径:  $D_n = 23.7 \pm 3.2 \text{ nm}$

このようにして調製した、官能基を有する重合体を界面活性剤として用いたマイクロラテックスは以下にまとめた様々な利点を有する。

疎水性鎖は粒子コアと同じ性質である。従って界面活性剤としての役割も提供する。

マイクロラテックスは架橋されており、溶剤に移すとマイクロゲルとなる。

上記マイクロラテックスは乾燥し酢酸ブチルに再分散される。

得られたマイクロゲルのサイズはコールターN4で測定される。

$D_w = 36.9 \pm 0.8 \text{ nm}$

水に比べて、酢酸ブチル中での膨潤が観測される。

#### b) ミクロゲル

チオリンゴ酸を官能基とするポリ(メチルメタクリレート-コ-アクリルメタクリレート)を以下のようにして調製する:

AIBN 0.32g、チオリンゴ酸 0.69g、アクリルメタクリレート 4g、MMA 16gを70mlのTHFに溶解する。

攪拌棒、コンデンサー、窒素循環器を備えた二重反応器にこの溶液を入れ、60℃で2時間30分加熱する。

集めた混合物を石油エーテル中で沈殿させ、乾燥、次いでアセトンに溶かし水中で沈殿させる(2倍量)。

数分子量は、

1,420 (GPCで測定)

1,500 (VPO、蒸気圧浸透圧法で測定)。

この重合体2.5gを250mlのTHFに溶解する。

水酸化カリウムによる重合体のTHF溶液中での酸塩基測定によれば、中和されるCOOHは $2.98 \times 10^{-3}$ モルである。中和のため過剰の塩基、この場合は $3.37 \times$

10<sup>-3</sup>モルを使用する。

これは0.3gのMEDAを250mlの水に溶かしたものである。

重合体の有機溶剤溶液をアミン水溶液に攪拌しながら徐々に加える。THFを除くため得られた混合液を減圧で蒸留し、濾過する。

コールターN4で測定したミセルサイズは約5.5±0.6nmである。

このタイプのミセルをマイクロラテックス調製に用いる。

実施例bと同様に同じ条件でマイクロラテックスを調製する。

このようにして得られたマイクロラテックスのサイズをコールターN4で測定する。

D<sub>w</sub> = 27.4±1.6nm

D<sub>n</sub> = 22.5±2.5nm

この官能基を有する重合体で、先の実施例と同じ利点が得られる。

—先の実施例と同じ原料の寄与。

—重合体の疎水性鎖は粒子コアと共重合することのできるペンダント状のアリル基で構成される。

次いで界面活性剤を粒子に化学的に結合する。

上記架橋マイクロラテックスを乾燥し、酢酸ブチル中に再分散させる。

得られたミクロゲル (b) のサイズをコールターN4で測定する。

D<sub>w</sub> = 38.8±2.0nm

#### c) ミクロゲル c

システインで鎖末端に官能基を導入した、M<sub>n</sub>が3,380に等しいPPMAでなる重合体を調製する。

以下の操作条件で実施例aおよびbと同様に行う。

—MMA 40g

—システイン 8.76g

—AIBN 0.63g

—酢酸 320g

—水 80g

— $T = 60^{\circ}\text{C}$

—重合持続時間: 5時間

次に上記重合体2.5gを250mlのTHFに溶解する。

中和されるCOOH官能基の数をTHF溶剤中で酸塩基測定法で測定する。この場合は $7.4 \times 10^{-4}$ モルであり、約 $8.5 \times 10^{-4}$ モルの過剰量の塩基を加える。

— $8.5 \times 10^{-4}$ モルの水酸化カリウムを250mlの水で希釈する。

—次に重合体の有機溶剤溶液を水酸化カリウムの水溶液に攪拌しながらゆっくりに加える。

—THFを除くため得られた混合液を減圧で蒸留し、多孔度No.4のゴッシュ(Goosh)で濾過する。

—得られた溶液をマイクロテックス調製に使用する。以下の調合のマイクロテックスが調製される。

—水 150g

—界面活性剤 (中和された官能基を有する重合体) 0.35g

—MMA 2.7g

—BDMA 0.3g

—AIBN  $2 \times 0.075\text{g}$

— $\text{NaHCO}_3$  0.046g

—攪拌棒、コンデンサー、窒素導入口を備えた二重反応器中で重合する。

—水、界面活性剤、モノマーおよび $\text{NaHCO}_3$ でなるエマルジョンを激しく攪拌して調製し、窒素バブリングをして脱酸素する。

—2gのアセトンに溶かした0.075gのAIBNを15～20分後に加える。

—4時間後、アセトン2g中のAIBN 0.075gを反応器に再度加える。

—窒素下、重合を20時間続ける。

上記調合の場合、得られたラテックスのサイズをコールターNo.4で測定し、以下の結果を得た。

—重量平均直径:  $D_w = 63.0 \pm 1.7\text{nm}$

—数平均直径:  $D_n = 59.7 \pm 2.5\text{nm}$

界面活性剤として官能基を有する重合体を使用して調製したマイクロラテックスは以下にまとめた様々な利点を有する。

一疎水性顔は粒子コアと同じ性質である。従って界面活性剤の役割も提供する。

一このマイクロラテックスは架橋している。従って溶液中に移してマイクロゲルとなる。

このマイクロラテックスを酢酸ブチル中に移すとマイクロゲル (c) が得られる。

d) 5重量%のそれぞれの上記マイクロゲルa、b、cを先に挙げた基剤中に加えて3種のマニキュア液を得た。

## II. マニキュア液の物理的性質に対するマイクロゲルの影響の説明

### II. 1 レオロジーに対する影響

以下の表Iに示すマイクロゲルの組成物を、その流動閾値と共に、実施例I. 1で使用した市販マイクロゲルと共に示す。

表I

マイクロゲル	ニトロセルロース	溶 剤	流動閾値 (ダイン/cm)
0. 93	17. 6	81. 5	0. 17
7. 8	14	78. 3	0. 23
10. 8	13	76. 3	2. 85
15. 4	10. 8	73. 8	3. 24
20	9	71	94. 7
26. 9	5. 9	67. 2	755

レオロジー的挙動の観点から満足すべき結果を得るためには、マイクロゲルを15～20%の濃度で加えることが必要である。得られた製品はブラシを使用した場合、粘度が高くかつ流動性がある。

粘度が低濃度のマイクロゲルで相対的に僅かしか増加しないように見えるかぎり、マイクロゲルを使用すると粘度をあまり変えないで乾燥抽出物を増やすことができる。

表IIはこの現象を示す。

表II

組成	粘度 (mPa. s)
ニトロセルロースE35 20%	600
ニトロセルロースE35 15%	200
ミクロゲル 5%	
ニトロセルロースE35 15%	150

## II. ニトロセルロース薄膜の塑性に対するミクロゲルの影響

塗布後の薄膜破裂比較試験を行う。

このため、3種のマニキュア液組成物(a、b、c)を調製する。

一組成物aは、実施例Iで定義した希釈基剤を用い、ジブチルフタレートなしで行う。

一組成物bは同じ基剤を用いて行うが、抽出乾燥物25%のジブチルフタレートを含んでいる。

一組成物cは組成物bにおけるジブチルフタレートを、実施例I. Iで用いた同量の市販ミクロゲルで置き換える。

薄膜破裂に対する塗布試験の結果、ミクロゲルはジブチルフタレートと同じ塑性を薄膜に与えることが示される。(破裂に対する塗布量の差は5%以下である。)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/FR 95/01252

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08F2/38 B01F17/00 A61K7/48 A61K7/043		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Maximum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F B01F A61K		
Documentation searched other than maximum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 207 026 (BERGVIK KEMI) 30 December 1986 see page 5, paragraph 3 ----	1-25
A	US,A,5 298 585 (T.F.MCCALLUM) 29 March 1994 see column 2, line 20 - line 55 ----	1-25
A	EP,A,0 408 189 (LA COMPAGNIE DES VERNIS VALENTINE) 16 January 1991 see page 3, line 33 - line 58 see page 2, line 30 - line 41 see page 2, line 1 - line 3 -----	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 January 1996		26.01.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+ 31-70) 340-2040; Tlx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3086		Authorized officer  Schmidt, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 95/01252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-207026	30-12-86	JP-B-	1060184
		JP-C-	1575645
		JP-A-	61285266
		US-A-	4937014
US-A-5298585	29-03-94	AU-B-	5515494
		BR-A-	9305397
		CA-A-	2110200
		CN-A-	1093094
		EP-A-	0617059
		JP-A-	6287231
		US-A-	5412051
EP-A-408189	16-01-91	AT-T-	115149
		AU-B-	624976
		AU-B-	5895790
		CA-A-	2020847
		DE-D-	69014739
		DE-T-	69014739
		JP-A-	3064325
		JP-B-	7037499
		US-H-	H1374

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B
289/00		289/00	
// C 0 8 F 18/08		18/08	
20/00		20/00	
(31)優先権主張番号	9 5 / 0 4 1 2 0		
(32)優先日	1995年4月6日		
(33)優先権主張国	フランス (F R)		
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E,		
	D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M		
	C, N L, P T, S E), J P, U S		
(72)発明者	メイベック, アラン		
	フランス国 クールブヴォア エフー		
	92400 ルー ドゥ ブゾン, 20 テー		
	ル, レ ブワゾン (番地なし)		